

JP1996138686A

1996-5-31

**Bibliographic Fields**

**Document Identity**

(19)【発行国】

日本国特許庁(JP)

(12)【公報種別】

公開特許公報(A)

(11)【公開番号】

特開平8-138686

(43)【公開日】

平成8年(1996)5月31日

**Public Availability**

(43)【公開日】

平成8年(1996)5月31日

**Technical**

(54)【発明の名称】

非水電解液電池

(51)【国際特許分類第6版】

H01M 6/16 A

2/02 J

2/16 F

【請求項の数】

10

【出願形態】

OL

【全頁数】

11

**Filing**

【審査請求】

未請求

(21)【出願番号】

特願平6-276389

(22)【出願日】

平成6年(1994)11月10日

(19) [Publication Office]

Japan Patent Office (JP)

(12) [Kind of Document]

Unexamined Patent Publication (A)

(11) [Publication Number of Unexamined Application]

Japan Unexamined Patent Publication Hei 8 - 138686

(43) [Publication Date of Unexamined Application]

1996 (1996) May 31 days

(43) [Publication Date of Unexamined Application]

1996 (1996) May 31 days

(54) [Title of Invention]

**NONAQUEOUS ELECTROLYTE BATTERY**

(51) [International Patent Classification, 6th Edition]

H01M 6/16 A

2/02 J

2/16 F

[Number of Claims]

10

[Form of Application]

OL

[Number of Pages in Document]

11

[Request for Examination]

Unrequested

(21) [Application Number]

Japan Patent Application Hei 6 - 276389

(22) [Application Date]

1994 (1994) November 10 days

JP1996138686A

1996-5-31

**Parties**

**Applicants**

(71)【出願人】

【識別番号】

000005821

【氏名又は名称】

松下電器産業株式会社

【住所又は居所】

大阪府門真市大字門真1006番地

(71) [Applicant]

[Identification Number]

000005821

[Name]

**MATSUSHITA ELECTRIC INDUSTRIAL CO. LTD.  
(DB 69-053-6552)**

[Address]

Osaka Prefecture Kadoma City Oaza Kadoma 100 6

**Inventors**

(72)【発明者】

【氏名】

佐野 晃寛

【住所又は居所】

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

(72)【発明者】

【氏名】

西野 秀一

【住所又は居所】

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

(72)【発明者】

【氏名】

大尾 文夫

【住所又は居所】

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

(72)【発明者】

【氏名】

小黒 秀祐

【住所又は居所】

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

(72)【発明者】

【氏名】

(72) [Inventor]

[Name]

Sano Akinobu

[Address]

Inside of Osaka Prefecture Kadoma City Oaza Kadoma 100 6  
Matsushita Electric Industrial Co. Ltd. (DB 69-053-6552)

(72) [Inventor]

[Name]

Nishino Hidekazu

[Address]

Inside of Osaka Prefecture Kadoma City Oaza Kadoma 100 6  
Matsushita Electric Industrial Co. Ltd. (DB 69-053-6552)

(72) [Inventor]

[Name]

Daio, Fumio

[Address]

Inside of Osaka Prefecture Kadoma City Oaza Kadoma 100 6  
Matsushita Electric Industrial Co. Ltd. (DB 69-053-6552)

(72) [Inventor]

[Name]

Oguro Hidesuke

[Address]

Inside of Osaka Prefecture Kadoma City Oaza Kadoma 100 6  
Matsushita Electric Industrial Co. Ltd. (DB 69-053-6552)

(72) [Inventor]

[Name]

JP1996138686A

1996-5-31

近藤 正嗣

Kondo Masashi

【住所又は居所】

[Address]

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内

Inside of Osaka Prefecture Kadoma City Oaza Kadoma 100 6  
Matsushita Electric Industrial Co. Ltd. (DB 69-053-6552 )

Agents

(74)【代理人】

(74) [Attorney(s) Representing All Applicants]

【弁理士】

[Patent Attorney]

【氏名又は名称】

[Name]

小鍛治 明 (外2名)

Kokaji, Akira (2 others )

Abstract

(57)【要約】

(57) [Abstract]

【目的】

[Objective]

リチウムを負極活物質、フッ化黒鉛を正極活物質とする非水電解液電池において、ガスケット材料、電解液、セパレータ材料の耐熱性能を向上させ、高温環境、高温多湿環境等でも保存あるいは、使用が可能である電池を提供することを目的とする。

heat resistance of gasket material、electrolyte solution、separator material improving lithium in nonaqueous electrolyte battery which designates negative electrode active material、fluorinated graphite as positive electrode active material、it offers battery whose are possible retention or use even such as high temperature environment、heat and humidity environment it makes the objective.

【構成】

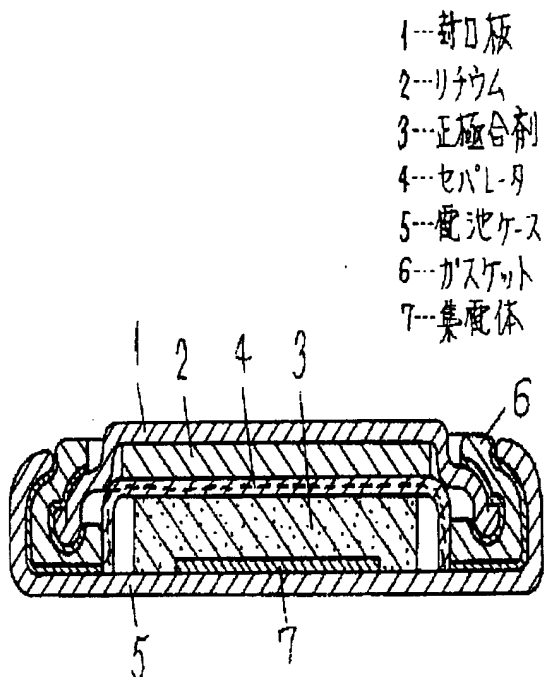
[Constitution]

ガスケット材料としてパーフルオロアルコキシレジン(PFA)樹脂、電解液として沸点が 170 deg C 以上の有機溶媒にリチウム塩を溶解させ、セパレータ材料としてガラス繊維不織布を用いることにより、高温環境、高温多湿環境等でも保存あるいは、使用が可能である電池が得られる。

As gasket material boiling point melting lithium salt in organic solvent of 170 deg C or greater as perfluoro alkoxy resin (PFA ) resin、electrolyte solution、battery whose are possible retention or use even such as high temperature environment、heat and humidity environment by using glass fiber non-woven fabrics as separator material、is acquired.

特に、セパレータ材料として用いるガラス繊維不織布の平均繊維径を 2  $\mu$ m 以下、目付重量 5.0~9.0g/m<sup>2</sup>、平均孔径 3.0~7.5  $\mu$ m にすることにより電池封口時の漏液を防ぎ、放電特性の安定した電池が得られる。

Especially, leaked liquid at time of battery sealing is prevented as the separator material by designating average fiber diameter of glass fiber non-woven fabrics which it uses as 2;  $\mu$ m or less、apparent weight 5.0~9.0g/m<sup>2</sup>、average pore diameter 3.0~7.5 ;  $\mu$ m, battery which discharge property stabilizes is acquired.



# Claims

## 【特許請求の範囲】

### 【請求項 1】

リチウムを負極活物質、フッ化黒鉛を正極活物質とする非水電解液電池において、正極端子と負極端子の間に介在するガスケットとしてパーフルオロアルコキシ(PFA)樹脂を用い、非水電解液として沸点が 170 deg C 以上の有機溶媒を単体、もしくは混合物に、溶質としてリチウム塩を溶解させ、セパレータとして平均繊維径 2  $\mu$ m 以下、目付重量 5.0~9.0g/m<sup>2</sup>、平均孔径 3.0~7.5  $\mu$ m のガラス繊維材を用いることを特徴とする非水電解液電池。

### 【請求項 2】

有機溶媒が、 $\gamma$ -ブチロラクトンを主成分とする請求項 1 記載の非水電解液電池。

### 【請求項 3】

溶質が、ホウフッ化リチウム (LiBF<sub>4</sub>) を 0.90~1.50mol/l で溶媒に溶解させたものを用いることを特徴とする請求項 1 記載の非水電解液電池。

## [Claim(s)]

### [Claim 1]

In nonaqueous electrolyte battery which designates negative electrode active material, fluorinated graphite as positive electrode active material, lithium as the positive electrode terminal and gasket which lies between negative electrode terminal as nonaqueous electrolyte making use of perfluoro alkoxy (PFA) resin, boiling point melting lithium salt in the unit, or mixture, with organic solvent of 170 deg C or greater as solute, nonaqueous electrolyte battery. which uses glass fiber material of average fiber diameter 2  $\mu$ m or less, apparent weight 5.0~9.0g/m<sup>2</sup>, average pore diameter 3.0~7.5  $\mu$ m as separator and makes feature

### [Claim 2]

organic solvent, the;  $\gamma$ -butyrolactone nonaqueous electrolyte battery. which is stated in Claim 1 which is made main component

### [Claim 3]

nonaqueous electrolyte battery. which is stated in Claim 1 to which solute, lithium fluoroborate (LiBF<sub>4</sub>) uses those which are melted in solvent with 0.90 - 1.50 mol/l and makes feature

## 【請求項 4】

パーフルオロアルコキシ(PFA)樹脂を主成分とするガスケットを正極端子と負極端子の間に圧縮前の厚さに対して平均値が 50~90%の厚さに圧縮して密閉することを特徴とする請求項 1 記載の非水電解液電池。

## 【請求項 5】

正極端子を兼ねる金属容器において、正極と電氣的に接続され、かつ電解液と接する部分にクロムを 15 重量%以上、モリブデンを 0.5 重量%以上含む鋼を使用することを特徴とする請求項 1 記載の非水電解液電池。

## 【請求項 6】

リチウム、ナトリウム、マグネシウム等の軽金属、あるいはこれらの合金からなる負極活物質、酸化銅、三酸化モリブデン、二酸化マンガン等の金属酸化物、フッ化黒鉛等のハロゲン化合物等を正極活物質とする非水電解液電池において、正極端子と負極端子の間に介在するガスケットとしてパーフルオロアルコキシ(PFA)樹脂を用い、非水電解液として沸点が 170 deg C 以上の有機溶媒を単体、もしくは混合物に、溶質として無機塩を溶解させ、セパレータとして平均繊維径 2  $\mu$ m 以下、目付重量 5.0~9.0g/m<sup>2</sup>、平均孔径 3.0~7.5  $\mu$ m のガラス繊維材を用いることを特徴とする非水電解液電池。

## 【請求項 7】

有機溶媒が、 $\gamma$ -ブチロラクトンを主成分とする請求項 6 記載の非水電解液電池。

## 【請求項 8】

溶質が、ホウフッ化リチウム (LiBF<sub>4</sub>) を 0.90~1.50mol/l で溶媒に溶解させたものを用いることを特徴とする請求項 6 記載の非水電解液電池。

## 【請求項 9】

パーフルオロアルコキシ(PFA)樹脂を主成分とするガスケットを正極端子と負極端子の間に圧縮前の厚さに対して平均値が 50~90%の厚さに圧縮して密閉することを特徴とする請求項 6 記載の非水電解液電池。

## [Claim 4]

gasket which designates perfluoro alkoxy (PFA) resin as main component is closed airtight between positive electrode terminal and negative electrode terminal mean compressing in 50 -90% thickness vis-a-vis thickness before compressing, nonaqueous electrolyte battery. which is stated in Claim 1 which is made feature

## [Claim 5]

It is connected by positive electrode and electrical in metal container which combines positive electrode terminal, chromium it uses steel which 0.5 weight % or more includes 15 weight % or more, molybdenum for portion which at same time touches with electrolyte solution the nonaqueous electrolyte battery. which is stated in Claim 1 which is made feature

## [Claim 6]

lithium, sodium, magnesium or other light metal, or in nonaqueous electrolyte battery which designates negative electrode active material, copper oxide, molybdenum trioxide, manganese dioxide or other metal oxide, fluorinated graphite or other halide etc which consists of these alloy as positive electrode active material, as positive electrode terminal and gasket which lies between between negative electrode terminal as nonaqueous electrolyte making use of perfluoro alkoxy (PFA) resin, boiling point melting inorganic salt in unit, or mixture, with the organic solvent of 170 deg C or greater as solute, nonaqueous electrolyte battery. which uses glass fiber material of average fiber diameter 2  $\mu$ m or less, apparent weight 5.0~9.0g/m<sup>2</sup>, average pore diameter 3.0~7.5  $\mu$ m as separator and makes feature

## [Claim 7]

organic solvent, the  $\gamma$ -butyrolactone nonaqueous electrolyte battery. which is stated in Claim 6 which is made main component

## [Claim 8]

nonaqueous electrolyte battery. which is stated in Claim 6 to which solute, lithium fluoroborate (Li BF<sub>4</sub>) uses those which are melted in solvent with 0.90 - 1.50 mol/l and makes feature

## [Claim 9]

gasket which designates perfluoro alkoxy (PFA) resin as main component is closed airtight between positive electrode terminal and negative electrode terminal mean compressing in 50 -90% thickness vis-a-vis thickness before compressing, nonaqueous electrolyte battery. which is stated in Claim 6 which is made feature

## 【請求項 10】

正極端子を兼ねる金属容器において、正極と電氣的に接続され、かつ電解液とを接する部分にクロムを 15 重量%以上、モリブデンを 0.5 重量%以上含む鋼を使用することを特徴とする請求項 6 記載の非水電解液電池。

## Specification

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

## 【産業上の利用分野】

本発明は軽金属あるいはこの合金を負極活物質とし、金属酸化物あるいはハロゲン化物を正極活物質とする非水電解液電池に関し、特に高温環境、高温多湿環境、温度差による熱衝撃等に耐えうるガスケット材料、非水電解液、セパレータ材料の改良に関するものである。

## 【0002】

## 【従来の技術】

非水電解液電池、特にフッ化黒鉛リチウム電池は、常温で 10 年以上という長期保存特性に優れていることによりメモリーバックアップ用の電源として広く用いられている。

最近では、自動車、産業機器等の高温環境下での使用用途が要望されている。

また、他の電子部品同様、回路基盤上へハンダリフローできるよう、これらの電池が高温環境下にさらされた後も、電池特性を維持できるよう求められている。

## 【0003】

このような要求を満たすため、例えば USP5,246,795、特公平 5-58232 号公報に記載されているような改良、つまり電池構成材料の改良が試みられているが十分なものではなかった。

## 【0004】

ここで、従来のフッ化黒鉛リチウム電池の構成について説明する。

図 1 は従来のフッ化黒鉛リチウム電池の一例として直径 12.5mm、厚さ 2.5mm のコイン形フッ化黒鉛リチウム電池(BR1225)の構成断面図を示

## [Claim 10]

It is connected by positive electrode and electrical in metal container which combines positive electrode terminal, at same time electrolyte solution chromium it uses steel which 0.5 weight % or more includes 15 weight % or more, molybdenum for portion which touches the nonaqueous electrolyte battery. which is stated in Claim 6 which is made feature

## [Description of the Invention]

## [0001]

## [Field of Industrial Application]

this invention light metal or designates this alloy as negative electrode active material, regards the nonaqueous electrolyte battery which designates metal oxide or halide as positive electrode active material, it is something regarding improvement of gasket material, nonaqueous electrolyte, separator material which it can withstand thermal shock etc with especially high temperature environment, heat and humidity environment, temperature difference.

## [0002]

## [Prior Art]

nonaqueous electrolyte battery, especially fluorinated graphite lithium battery is used widely by being superior in the long term storage quality, 10 years or more with ambient temperature as power supply for memory backup.

Recently, application under automobile, industry equipment or other high temperature environment is demanded.

In addition, in order solder reflow for it to be possible to other electronic part similarity and on circuit substrate, after these battery were exposed under the high temperature environment, in order to be able to maintain battery property, it is sought.

## [0003]

Because this kind of request is satisfied, kind of improvement which is stated in for example United States Patent 5,246,795, Japan Examined Patent Publication Hei 5-58232 disclosure, in other words improvement of battery assembly material is tried, but they were not sufficient ones.

## [0004]

Here, you explain concerning constitution of conventional fluorinated graphite lithium battery.

Figure 1 is something which shows configuration cross section of coin shape fluorinated graphite lithium battery (BR1225) of the diameter 12.5 mm, thickness 2.5 mm as

すものである。

図 1 において、1 はステンレス鋼よりなる封口板、2 はリチウム金属からなる負極、3 はフッ化黒鉛を主成分とする正極、4 はポリプロピレン(以下、PP と略記する)不織布よりなるセパレータ、5 はステンレス鋼よりなる電池ケース、6 は PP 樹脂からなるガスケット、7 はチタン金属の集電体である。

電解液は、高沸点溶媒の  $\gamma$ -ブチロラクトン(以下、GBL と略記する)、もしくはプロピレンカーボネイト(以下、PC と略記する)と、低沸点溶媒のジメトキシエタン(以下、DME と略記する)を混合した溶媒中に、溶質濃度 1.00mol/l となるようにホウフッ化リチウム( $\text{LiBF}_4$ )を溶解させたものである。

【0005】

上記の構成のフッ化黒鉛リチウム電池において、正極は 450 deg C~650 deg C まで熱には安定なフッ化黒鉛を活性物質に用い、負極は 181 deg C の融点まで熱には安定なリチウム金属を活性物質としている。

また、放電生成物であるリチウムフッ化物( $\text{LiF}$ )は 850 deg C まで熱には安定である。

【0006】

一般にコイン形、ボタン形、円筒形等のリチウム電池において、その電池形状に関わらず、正極端子を兼ねる金属容器、負極端子を兼ねる金属容器の間に、絶縁機能を持つガスケットを配置しなければならない。

ガスケットは、正負極端子を兼ねる金属容器の絶縁機能と、発電要素が電池外部に出ることや、また外部空気の電池内部への侵入することを防ぐように密閉保持される機能を持つ。

しかし、高温環境下、熱衝撃等によりガスケット材料、正負金属容器材料の熱膨脹差から微細な間隙が生じ、電解液の蒸発、漏液、また電池内部への外部空気、水分等の侵入により、電池性能は劣化する。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

上記に示す従来のコイン形フッ化黒鉛リチウム電池の構成では、-40 deg C~60 deg C の温度範囲で使用あるいは保存が可能である。

one example of conventional fluorinated graphite lithium battery.

In Figure 1, as for 1 as for sealing plate, 2 which consists of stainless steel as for negative electrode, 3 which consists of lithium metal as for positive electrode, 4 which designates fluorinated graphite as main component as for separator, 5 which consists of polypropylene (Below, PP you briefly describe.) non-woven fabrics as for battery case, 6 which consists of stainless steel as for gasket, 7 which consists of PPresin it is a current collector of titanium metal.

electrolyte solution, in order the;ga of high boiling solvent -butyrolactone (Below, GBL you briefly describe.), or propylene carbonate (Below, PC you briefly describe.) with, in solvent which mixes dimethoxy ethane (Below, DME you briefly describe.) of low boiling solvent, to become solute concentration 1.00 mol/l, is something which melts lithium fluoroborate ( $\text{LiBF}_4$ ).

【0005】

In fluorinated graphite lithium battery of above-mentioned constitution, positive electrode to 450 deg C~650 deg C stability uses fluorinated graphite for active substance in heat, negative electrode to melting point of 181 deg C stability has designated lithium metal as active substance in heat.

In addition, lithium fluoride ( $\text{LiF}$ ) which is a discharge product to 850 deg C is stability in heat.

【0006】

Generally between metal container which combines metal container, negative electrode terminal which combines positive electrode terminal in coin shape, button shape, cylindrical or other lithium battery, regardless of battery shape, gasket which has insulating function must be arranged.

As for gasket, insulating function and electricity generating element of metal container which combines positive/negative electrode terminal appear in battery outside, in addition in order to battery internal of outside air it invades to prevent, it has function which it is closed airtight is kept.

But, microscopic gap occurs from thermal expansion difference of gasket material, positive/negative metal container material under the high temperature environment, due to thermal shock etc, battery performance deteriorates with outside air, moisture or other invasion to evaporation, leaked liquid, and battery internal of electrolyte solution.

【0007】

【Problems to be Solved by the Invention】

With constitution of conventional coin shape fluorinated graphite lithium battery which is shown on description above, -use or retention is possible with temperature range of 40 deg

図で使用あるいは保存が可能である。

しかしながら、60 deg C 以上の高温保存や熱衝撃負荷による電池性能劣化の原因として、図 1 における A 部の電池の封口かしめ部(ガスケットと封口板、ガスケットと電池ケースとの接触部)に生ずる間隙から、電池内部からの電解液の蒸発、漏液、あるいは電池内部への外部空気、水分等の侵入がある。

特に、電解液の溶媒として DME のような沸点が 83 deg C と比較的低い溶媒を使用した場合、83 deg C 以上の温度で極めて容易にガス化し、前述した封口かしめ部の微細な間隙から容易に電池外部へ溶媒が飛散し、電池性能を著しく劣化させる。

あるいは、外部空気、水分等が侵入した場合、電池内部の発電要素の中でも特に水と化学反応を起こしやすいリチウム表面に、発電反応を阻害する酸化物、水酸化物等の被膜が形成され、特に内部抵抗値の急激な増加により電池性能を低下させる。

【0008】

また、ガスケット、セパレータの材料として用いている PP は、その連続最高使用温度が約 65 deg C であり、したがって、65 deg C 以上での使用時、あるいは高温保存時、熱により樹脂の酸化や、電解液の樹脂内部への浸透、拡散等により複合的な劣化をはじめ、ガスケットの場合、本来の絶縁・密閉機能が、セパレータの場合、絶縁・電解液の保持機能が損なわれ電池性能は著しく低下する。

この現象は、その環境温度が高くなるほど劣化の度合いは大きくなり、170 deg C の環境下では PP 樹脂が溶融し、ガスケット、セパレータ共、前記の機能は失われ、電池特性は示さなくなる。

【0009】

本発明はこれらの問題点を解決するもので、高温環境下や熱衝撃等で使用、あるいは保存が可能である非水電解液電池を提供することを目的とする。

【0010】

【課題を解決するための手段】

この目的を達成するために本発明は、リチウム、ナトリウム、マグネシウム等の軽金属、あるいはこれらの合金からなる負極活物質、酸化

C~60 deg C.

But, with high temperature storage and thermal shock load of 60 deg C or greater from gap which it occurs in seal caulking (Of gasket and contact portion of sealing plate, gasket and battery case ) of battery of A part in Figure 1 as the cause of battery performance degradation, to evaporation, there is leaked liquid, or battery internal of electrolyte solution from battery internal outside air, moisture or other invasion.

Especially, when boiling point like DME as solvent of electrolyte solution 83 deg C relatively low solvent is used, quite gasification it does easily with temperature of 83 deg C or greater, from microscopic gap of seal caulking which is mentioned earlier solvent scatter does easily to battery outside, the battery performance deteriorates considerably.

Or, when outside air, moisture etc invaded, in especially water and lithium surface where chemical reaction is easy to happen, oxide, hydroxide or other coating which inhibition does generation of electricity reaction is formed even in electricity generating element of the battery internal, battery performance decreases with sudden increase of especially internal resistance.

【0008】

In addition, as for PP which it has used as material of the gasket, separator, continual maximum use temperature being approximately 65 deg C, therefore, with 65 deg C or greater when it is a gasket when using, or at time of the high temperature storage, with heat with oxidation of resin and permeation and scattering etc to resin internal of electrolyte solution including compound deterioration, original insulating \* sealing function, In case of separator, retaining function of insulating \* electrolyte solution is impaired and battery performance decreases considerably.

This phenomena extent of extent deterioration where ambient temperature becomes high becomes large, under environment of 170 deg C PP resin melts, also gasket, separator is lost, as for aforementioned function, the battery property stops showing.

【0009】

Being something which solves these problem, you use this invention under the high temperature environment and with thermal shock, etc or nonaqueous electrolyte battery whose retention is possible it is offered you make objective.

【0010】

【Means to Solve the Problems】

In order to achieve this objective as for this invention, gasket which lies between between negative electrode terminal lithium, sodium, magnesium or other light metal, or in



銅、三酸化モリブデン、二酸化マンガン等の金属酸化物、フッ化黒鉛等のハロゲン化物等を正極活物質とする非水電解液電池において、正極端子と負極端子の間に介在するガスケットとしてパーフルオロアルコキシ(PFA)樹脂を用い、非水電解液として沸点が 170 deg C 以上の有機溶媒を単体、もしくは混合物に、溶質として無機塩を溶解させ、セパレータとして平均繊維径  $2\mu\text{m}$  以下、目付重量  $5.0\sim 9.0\text{g/m}^2$ 、平均孔径  $3.0\sim 7.5\mu\text{m}$  のガラス繊維材を用いる構成である。

【0011】

【作用】

以上のような構成とすることで、電池を高温下において使用、あるいは保存する場合に封口かしめ部分における微細な間隙の発生を防止し、また電解液中にリチウム塩からなる溶質を高沸点溶媒に適量溶解させたものを使用し、セパレータ材料として平均繊維径  $2\mu\text{m}$  以下、好ましくは  $0.3\sim 1.5\mu\text{m}$ 、目付重量  $5.0\sim 9.0\text{g/m}^2$ 、平均孔径  $3.0\sim 7.5\mu\text{m}$  のガラス繊維材を用いることにより、電解液の熱安定性ならびに封口時における直後漏液の防止が図れるので、耐漏液性の一層の向上を確保することができ、電池特性の優れた電池を提供することができる。

【0012】

【実施例】

本発明の実施例を図を参照しながら説明する。

【0013】

(実施例 1)

正極はフッ化黒鉛を、負極はリチウム金属を、ガスケットは PFA 樹脂を、電解液は GBL に  $\text{LiBF}_4$  を  $1.00\text{mol/l}$  溶解したものを、セパレータはガラス繊維不織布を用いて、図 1 のような電池を組立てた。

【0014】

(比較例 1)

ガスケットを PEK 樹脂にした以外は、実施例 1 と同じ構成である。

【0015】

(比較例 2)

nonaqueous electrolyte battery which designates negative electrode active material, copper oxide, molybdenum trioxide, manganese dioxide or other metal oxide, fluorinated graphite or other halide etc which consists of these alloy as positive electrode active material, as positive electrode terminal and making use of perfluoro alkoxy (PFA) resin, as nonaqueous electrolyte boiling point organic solvent of 170 deg C or greater in unit, or mixture, Melting inorganic salt as solute, it is a constitution which uses the glass fiber material of average fiber diameter  $2\mu\text{m}$  or less, apparent weight  $5.0\sim 9.0\text{g/m}^2$ , average pore diameter  $3.0\sim 7.5\mu\text{m}$  as separator.

【0011】

【Working Principle】

Like above by fact that it constitutes, battery in under the high temperature when you use, or retain, occurrence of microscopic gap in seal-caulking portion is prevented, solute which in addition consists of lithium salt in the electrolyte solution those which suitable amount are melted in high boiling solvent are used, separator material by using glass fiber material of average fiber diameter  $2\mu\text{m}$  or less, preferably  $0.3\sim 1.5\mu\text{m}$ , apparent weight  $5.0\sim 9.0\text{g/m}^2$ , average pore diameter  $3.0\sim 7.5\mu\text{m}$ , heat stability of electrolyte solution and immediately after at the time of seal, because it can assure prevention of leaked liquid, more improvement of antileak property is guaranteed to be possible, the battery where battery property is superior can be offered.

【0012】

【Working Example(s)】

While referring to figure, you explain Working Example of this invention.

【0013】

(Working Example 1)

As for positive electrode fluorinated graphite, as for negative electrode lithium metal, as for the gasket PFA resin, as for electrolyte solution those which  $1.00\text{mol/l}$  melt the  $\text{LiBF}_4$  in GBL, as for separator battery like Figure 1 making use of glass fiber non-woven fabrics, was assembled.

【0014】

(Comparative Example 1)

Other than designating gasket as PEK resin, it is same constitution as Working Example 1.

【0015】

(Comparative Example 2)

ガスケットを PEEK 樹脂にした以外は、実施例 1 と同じ構成である。

【0016】

(比較例 3)

ガスケットを PES 樹脂にした以外は、実施例 1 と同じ構成である。

【0017】

(比較例 4)

ガスケットを PSu 樹脂にした以外は、実施例 1 と同じ構成である。

【0018】

(比較例 5)

ガスケットを PAI 樹脂にした以外は、実施例 1 と同じ構成である。

【0019】

(比較例 6)

ガスケットを PEI 樹脂にした以外は、実施例 1 と同じ構成である。

【0020】

これらの電池を 150 deg C で 40 日間浸漬する耐電解液性のテストを行った。

その結果を(表 1)に示す。

【0021】

【表 1】

Other than designating gasket as PEEKresin, it is sameconstitution as Working Example 1.

[0016]

(Comparative Example 3 )

Other than designating gasket as PESresin, it is sameconstitution as Working Example 1.

[0017]

(Comparative Example 4 )

Other than designating gasket as PSuresin, it is sameconstitution as Working Example 1.

[0018]

(Comparative Example 5 )

Other than designating gasket as PAIresin, it is sameconstitution as Working Example 1.

[0019]

(Comparative Example 6 )

Other than designating gasket as PEIresin, it is sameconstitution as Working Example 1.

[0020]

These battery 40 day test of electrolyte resistance which is soaked was donewith 150 deg C.

Result is shown in (Table 1 ).

[0021]

[Table 1]

エンジニアリングプラスチック	耐電解液性 テスト結果
実施例1：パーフルオロアルコキシ (PFA) 樹脂	不 変
比較例1：ポリエーテルケトン (PEK) 樹脂	不 変
比較例2：ポリエーテルエーテルケトン (PEEK) 樹脂	不 変
比較例3：ポリエーテルサルホン (PES) 樹脂	溶 解
比較例4：ポリサルホン (PSu) 樹脂	溶 解
比較例5：ポリアミドイミド (PAI) 樹脂	溶 解
比較例6：ポリエーテルイミド (PEI) 樹脂	溶 解

【0022】

(表 1)よりガスケットとして用いたポリエーテルサルホン(PES)樹脂、ポリサルホン(PSu)樹脂、ポリアミドイミド(PAI)樹脂、ポリエーテルイミド(PEI)樹脂は溶解し、PFA 樹脂、ポリエーテルケトン(以下、PEK と略記)樹脂、ポリエーテルエーテルケトン(以下、PEEK と略記)樹脂が優れた耐電解液性を示した。

【0023】

つぎに、耐電解液性テストで良好な結果を得た実施例 1、比較例 1、比較例 2 について 150 deg C 保存の高温保存性テスト、60 deg C90%RH の高温多湿保存テストをそれぞれ行った。

(表 2)に 150 deg C 保存後の開路電圧と内部抵抗の関係を示し、(表 3)に 60 deg C90%RH 保存後の開路電圧と内部抵抗の関係を示す。

【0024】

【表 2】

【0022】

It melted polyether sulfone (PES ) resin、 polysulfone (PSu ) resin、 polyamideimide (PAI ) resin、 polyetherimide (PEI ) resin which it uses (Table 1 ) from as gasket it showed electrolyte resistance where PFA resin、 polyether ketone (Below, PEK and brief description) resin、 poly (ether ether ketone ) (Below, PEEK and brief description) resin is superior.

【0023】

Next, heat and humidity storage test of high temperature storage property test、 60 deg C90%RH of 150 deg C retention was done respectively concerning Working Example 1、 Comparative Example 1、 Comparative Example 2 which acquires satisfactory result with electrolyte resistance test.

open circuit voltage of 150 deg C retention later and relationship of internal resistance are shown in (Table 2 ), open circuit voltage of 60 deg C90%RH retention later and relationship of internal resistance are shown in (Table 3 ).

【0024】

【Table 2】

試験電池: BR1225

(150℃保存)

材 料	実施例1: PFA		比較例1: PEK		比較例2: PEEK	
評 価	電 圧 (V)	内部抵抗 (Ω)	電 圧 (V)	内部抵抗 (Ω)	電 圧 (V)	内部抵抗 (Ω)
保存前	3.40	45	3.40	45	3.40	45
10日	3.40	78	3.39	82	3.38	85
20日	3.40	117	3.38	120	3.37	126
30日	3.38	126	3.37	131	3.36	139
40日	3.38	142	3.36	146	3.35	153

n = 50の平均値

【0025】

【0025】

【表3】

【Table 3】

試験電池: BR1225

(60℃90%RH保存)

材 料	実施例1: PFA		比較例1: PEK		比較例2: PEEK	
評 価	電 圧 (V)	内部抵抗 (Ω)	電 圧 (V)	内部抵抗 (Ω)	電 圧 (V)	内部抵抗 (Ω)
保存前	3.40	45	3.40	45	3.40	45
10日	3.40	53	3.39	94	3.21	101
20日	3.40	65	3.37	238	3.15	247
30日	3.40	75	3.36	388	3.10	496
40日	3.39	88	3.34	541	3.00	683

n = 50の平均値

【0026】

【0026】

このように、(表2)から150 deg Cの保存期間が経過するに従い、開路電圧が低下し、内部抵抗が上昇することから PFA 樹脂が優れていることがわかる。

This way, as storage time of 150 deg C elapses from (Table 2), open circuit voltage decreases, PFA resin is superior from fact that internal resistance rises, understands.

同様に(表 3)から 60 deg C90%RH 保存後の開路電圧と内部抵抗の推移より明らかに PPS 樹脂が優れていることがわかる。

【0027】

つぎに、PFA 樹脂をガスケットとして使用した場合の最適な圧縮率、つまり正極端子と負極端子の両者間で、両端子により圧縮される PFA 樹脂の厚さが両端子で圧縮される前の厚さとの比率を比較検討した。

【0028】

(比較例 3)

実施例 1 と同じ構成であって、ガスケットの圧縮率の平均値を 30%とした。

【0029】

(比較例 4)

実施例 1 と同じ構成であって、ガスケットの圧縮率の平均値を 40%とした。

【0030】

(実施例 2)

実施例 1 と同じ構成であって、ガスケットの圧縮率の平均値を 50%とした。

【0031】

(実施例 3)

実施例 1 と同じ構成であって、ガスケットの圧縮率の平均値を 70%とした。

【0032】

(実施例 4)

実施例 1 と同じ構成であって、ガスケットの圧縮率の平均値を 90%とした。

【0033】

(比較例 5)

実施例 1 と同じ構成であって、ガスケットの圧縮率の平均値を 95%とした。

【0034】

【表 4】

open circuit voltage of 60 deg C90%RH retention later and change of internal resistance compared to PPS resin is superior in same way clearly from (Table 3), understands.

【0027】

Next, optimum compression ratio, being plugged positive electrode terminal when you use PFA resin as the gasket and between both of negative electrode terminal, before thickness of the PFA resin which is compressed by both terminals is compressed with both terminals it compared examined ratio of thickness.

【0028】

(Comparative Example 3)

With same constitution as Working Example 1, mean of compression ratio of the gasket was done 30%.

【0029】

(Comparative Example 4)

With same constitution as Working Example 1, mean of compression ratio of the gasket was done 40%.

【0030】

(Working Example 2)

With same constitution as Working Example 1, mean of compression ratio of the gasket was done 50%.

【0031】

(Working Example 3)

With same constitution as Working Example 1, mean of compression ratio of the gasket was done 70%.

【0032】

(Working Example 4)

With same constitution as Working Example 1, mean of compression ratio of the gasket was done 90%.

【0033】

(Comparative Example 5)

With same constitution as Working Example 1, mean of compression ratio of the gasket was done 95%.

【0034】

【Table 4】

試験電池: BR1225

(-10/60℃ 1h-1h 609イタ)

PFAガスケット 圧縮率の平均値	ヒートショック試験
比較例3: 30%	26/100
比較例4: 40%	11/100
実施例2: 50%	0/100
実施例3: 70%	0/100
実施例4: 90%	0/100
比較例5: 95%	14/100

$$\text{ガスケット圧縮率 (\%)} = \frac{\text{封口後圧縮されたガスケット厚さ}}{\text{封口前未圧縮のガスケット厚さ}} \times 100$$

【0035】

(表4)より、圧縮率の平均が50~90%の範囲であれば、漏液は発生せず耐漏液性を満足することがわかる。

このことより、PFA樹脂をガスケットとして用いる場合、圧縮前の厚さに対して平均値として50~90%の厚さに圧縮した封口かしめ部の形状を保つことにより、耐漏液性が確保される。

この現象はPFA樹脂に前述の添加剤を加えた樹脂材料の場合でも同様の結果であった。

【0036】

つぎに、電解液について着目すると、従来の技術では高沸点溶媒と低沸点溶媒の混合溶媒であったため、低沸点溶媒が高温保存時に蒸発し、電池特性の劣化が顕著に現れる。

そこで、高温保存時の電解液の蒸発を抑制するため低沸点溶媒を除いた高沸点溶媒単独で種々検討を行った。

【0037】

(表5)に検討を行った一般的な高沸点溶媒と、それらの凝固点、沸点を示す。

【0038】

【0035】

If (Table 4) compared to, average of compression ratio is 50 - 90% ranges, leaked liquid does not occur and satisfies antileak property understands.

When from this, PFA resin it uses, as gasket vis-a-vis thickness before compressing antileak property is guaranteed by maintaining shape of seal caulking which was compressed in 50 - 90% thickness as mean.

This phenomena was similar result even with in case of resin material which adds aforementioned additive to PFA resin.

【0036】

When next, you pay attention concerning electrolyte solution, because with the Prior Art it was a mixed solvent of high boiling solvent and low boiling solvent, low boiling solvent evaporates at time of high temperature storage, deterioration of battery property appears remarkably.

Then, in order to control evaporation of electrolyte solution at time of high temperature storage, it examined various with high boiling solvent alone which excludes low boiling solvent.

【0037】

general high boiling solvent and those solidification point, boiling point which examined in (Table 5) are shown.

【0038】

【表 5】

[Table 5]

溶 媒 名	凝 固 点 (℃)	沸 点 (℃)
プロピレンカーボネイト (PC)	-49.0	241.0
γ-ブチロラクトン (γ-BL)	-43.0	202.0
エチレングリコールサルファイト (EGS)	-11.0	173.0
ジメチルスルホキシド (DMSO)	18.6	189.0
スルホラン (SL)	28.9	287.3
エチレンカーボネイト (EC)	40.0	248.0

【0039】

その結果、-20 deg C 以下での低温放電を考慮した場合、(表 5)にある溶媒の中で PC と GBL 以外は -20 deg C では凝固し、電解液中のイオン伝導を妨げる。

また、比較的導電率の高い低沸点溶媒を除くことで電解液の導電率が低下し、作動電圧の低下がある。

【0040】

そこで、本実施例の非水電解液電池の高沸点溶媒として、-40~0 deg C の低温でも溶媒が凝固せず、換言すればこの温度範囲内でも電池が起電反応を行える状態にあることができる。

また、保存特性の優れる従来からの GBL と、PC の各々単体、混合溶媒について、従来の高沸点溶媒 GBL と低沸点溶媒 DME の混合溶媒とで、-40~85 deg C の作動電圧の比較を同様に前述の電池を作成して行った。

【0041】

図 2 は  $\text{LiBF}_4$  濃度 1.00 mol/l 時の各溶媒配合におけるフッ化黒鉛リチウム電池(図 1)の 30k $\Omega$  放電、放電深度 40% 時点での作動電圧を示す。

【0042】

【0039】

As a result, when - low temperature discharge with 20 deg C or less is considered, - with 20 deg C solidification it does other than PC and GBL in solvent which is (Table 5) obstructs ion conduction in the electrolyte solution.

In addition, electrical conductivity of electrolyte solution decreases by fact that the low boiling solvent where electrical conductivity is high relatively is excluded, is decrease of operating voltage.

【0040】

Then, if - or solvent solidification does not do low temperature of 40 - 0 deg C as high boiling solvent of nonaqueous electrolyte battery of this working example, rephrases inside this temperature range there is a state where battery can do electromotive reaction it is possible.

In addition, storage property it is superior, with conventional high boiling solvent GBL and mixed solvent of low boiling solvent DME, - it compared operating voltage of 40 - 85 deg C concerning from until recently GBL and each unit, mixed solvent of PC, drawing up the aforementioned battery in same way.

【0041】

As for Figure 2 operating voltage with 30 k $\Omega$  discharge and discharge depth 40% time point of fluorinated graphite lithium battery (Figure 1) in each solvent combining at time of  $\text{LiBF}_4$  concentration 1.00 mol/l is shown.

【0042】

この結果より、高沸点溶媒 GBL と PC の混合溶媒系においては、GBL の混合比率が高い程、作動電圧は高く、特に -20 deg C、-40 deg C で顕著である。

また、GBL の混合比率が高い程、従来の高沸点溶媒 GBL と低沸点(低粘度)溶媒 DME の混合溶媒の作動電圧により近いことがわかった。

よって、高沸点溶媒には GBL がもっとも有効であることがわかる。

【0043】

つぎに、電解液の溶質について検討を行った。

従来より、フッ化黒鉛リチウム電池の電解液の溶質は  $\text{LiBF}_4$  であり、濃度を 1.00mol/l で使用している。

そこで、高沸点溶媒 GBL 中での  $\text{LiBF}_4$  溶質濃度が高温保存特性にどのような影響を与えるか実験を行った。

【0044】

(比較例 6)

溶質の濃度が 0.8mol/l である以外は、実施例 6 と同じ構成である。

【0045】

(実施例 5)

溶質の濃度が 0.9mol/l である以外は、実施例 6 と同じ構成である。

【0046】

(実施例 6)

実施例 1 と同じ構成である。

【0047】

(実施例 7)

溶質の濃度が 1.3mol/l である以外は、実施例 6 と同じ構成である。

【0048】

(実施例 8)

溶質の濃度が 1.5mol/l である以外は、実施例 6 と同じ構成である。

【0049】

(比較例 7)

溶質の濃度が 1.6mol/l である以外は、実施例 6

From result, regarding mixed solvent system of high boiling solvent GBL and PC, extent and operating voltage where mixing ratio of GBL is high are high, remarkable with especially - 20 deg C, -40 deg C.

In addition, it is close with operating voltage of mixed solvent of extent, the conventional high boiling solvent GBL and low boiling point (low viscosity) solvent DME where mixing ratio of GBL is high understood.

Depending, GBL is most effective in high boiling solvent, understands.

【0043】

Next, it examined concerning solute of electrolyte solution.

From until recently, solute of electrolyte solution of fluorinated graphite lithium battery with the  $\text{LiBF}_4$ , has used concentration with 1.00 mol/l.

Then,  $\text{LiBF}_4$  solute concentration in high boiling solvent GBL produces which kind of effect on high temperature storage quality, experiment was done.

【0044】

(Comparative Example 6)

Other than concentration of solute is 0.8 mol/l, it is same constitution as Working Example 6.

【0045】

(Working Example 5)

Other than concentration of solute is 0.9 mol/l, it is same constitution as Working Example 6.

【0046】

(Working Example 6)

It is same constitution as Working Example 1.

【0047】

(Working Example 7)

Other than concentration of solute is 1.3 mol/l, it is same constitution as Working Example 6.

【0048】

(Working Example 8)

Other than concentration of solute is 1.5 mol/l, it is same constitution as Working Example 6.

【0049】

(Comparative Example 7)

Other than concentration of solute is 1.6 mol/l, it is



と同じ構成である。

【0050】

(表 6)は各溶質濃度における 150 deg C 保存後の電池特性を示す。

【0051】

【表 6】

試験電池: BR1225

(150℃保存)

	比較例6	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	比較例7
LiBF <sub>4</sub> 溶質濃度 (mol/l)	0.8	0.9	1.0	1.3	1.5	1.6
内 部 抵 抗						
保存前	48	46	45	45	46	47
10日	153	81	78	80	82	128
20日	320	118	117	116	117	280
30日	432	137	126	132	134	372
40日	592	144	142	143	144	412

n = 50 の平均値

【0052】

この結果により、LiBF<sub>4</sub> 溶質濃度が 0.80mol/l 以下、1.60mol/l 以上になると電池開路電圧の低下、電池内部抵抗の上昇が顕著である。

また、LiBF<sub>4</sub> 溶質濃度が 1.60mol/l 以上になると -40~0 deg C で溶質の溶解度は低下し、溶質が析出し、低温での放電反応を阻害する。

ゆえに、LiBF<sub>4</sub> 溶質濃度は 0.90~1.50mol/l とするのが好ましいことが判明した。

【0053】

セパレータ材料として、一般に非水電解液電池においては PE, PP 等の樹脂材料を、フィルム、不織布等に加工したものを用いる。

しかし、高温環境下で用いた場合、PE 樹脂, PP 樹脂ともそれ自体の融点以上の温度では溶解を起こし、セパレータとしての機能を失い使用す

same constitution as Working Example 6.

【0050】

As for (Table 6) battery property of 150 deg C retention later in each solute concentration is shown.

【0051】

[Table 6]

【0052】

Depending upon as a result when Li BF<sub>4</sub> solute concentration becomes 0.80 mol/l or less, 1.60 mol/l or more, decrease of battery open circuit voltage and rise of battery internal resistance are remarkable.

In addition, when Li BF<sub>4</sub> solute concentration becomes 1.60 mol/l or more, - solubility of solute decreases with 40 - 0 deg C, solute precipitates, the inhibition does electrical discharge reaction with low temperature.

In reason, as for Li BF<sub>4</sub> solute concentration it is desirable to make 0.90 - 1.50 mol/l, it was ascertained.

【0053】

As separator material, generally those which process PE, PP or other resin material, in film, non-woven fabrics etc regarding nonaqueous electrolyte battery are used.

But, when it uses under high temperature environment, also PE resin, PP resin with temperature of melting point or higher of that itself melting happens, loses function and as the

ることはできない。

そこで、ガラス繊維不織布を用いた。

実施例 1 電池のセパレータとして従来の PP 不織布を用いた比較例 8 と実施例 1 と同じ実施例 9 とを構成し、これらの電池を 150 deg C に保存したときのデータを(表 7)に示す。

【0054】

【表 7】

試験電池：BR1225

(150℃保存)

材 料	比較例 8：PP 不織布		実施例 9：ガラス繊維不織布	
評 価	電 圧 (V)	内部抵抗 (Ω)	電 圧 (V)	内部抵抗 (Ω)
保存前	3.40	45	3.40	45
10日	3.40	103	3.40	78
20日	3.14	365	3.40	117
30日	3.03	610	3.38	126
40日	2.82	855	3.38	142

n = 50 の平均値

【0055】

PP 不織布を用いた電池は保存時間が経過するに従い、内部抵抗が上昇し、電圧低下が発生することが分かる。

【0056】

つぎに、ガラス繊維の平均繊維径を、電池組立時の電解液保持量と、電池封口時の電解液の漏液、いわゆる直後漏液とにより評価した。

【0057】

(実施例 10)

実施例 1 のガラス繊維の平均繊維径を 0.3 μm とした電池。

【0058】

separator cannot use.

Then, glass fiber non-woven fabrics was used.

Same Working Example 9 as Comparative Example 8 and Working Example 1 which use conventional PP non-woven fabrics as the separator of Working Example 1 battery is formed, when retaining these battery in 150 deg C, data is shown in (Table 7).

【0054】

[Table 7]

【0055】

As for battery which uses PP non-woven fabrics as retention time elapses, the internal resistance rises, voltage decrease occurs understands.

【0056】

Next, evaluation it did average fiber diameter of glass fiber, with with electrolyte solution retained amount at time of battery assembly and leaked liquid immediately after leaked liquid, so-called of the electrolyte solution at time of battery sealing.

【0057】

(Working Example 10)

battery, which designates average fiber diameter of glass fiber of Working Example 1 as 0.3 μm

【0058】

(実施例 11)

実施例 1 のガラス繊維の平均繊維径を  $0.5 \mu\text{m}$  とした電池。

【0059】

(実施例 12)

実施例 1 のガラス繊維の平均繊維径を  $1.0 \mu\text{m}$  とした電池。

【0060】

(実施例 13)

実施例 1 のガラス繊維の平均繊維径を  $1.5 \mu\text{m}$  とした電池。

【0061】

(実施例 14)

実施例 1 のガラス繊維の平均繊維径を  $2.0 \mu\text{m}$  とした電池。

【0062】

(比較例 9)

実施例 1 のガラス繊維の平均繊維径を  $2.5 \mu\text{m}$  とした電池。

【0063】

(比較例 10)

実施例 1 のガラス繊維の平均繊維径を  $3.0 \mu\text{m}$  とした電池。

【0064】

(表 8)にその結果を示す。

【0065】

【表 8】

(Working Example 11 )

battery, which designates average fiber diameter of glass fiber of Working Example 1 as  $0.5 \mu\text{m}$

[0059]

(Working Example 12 )

battery, which designates average fiber diameter of glass fiber of Working Example 1 as  $1.0 \mu\text{m}$

[0060]

(Working Example 13 )

battery, which designates average fiber diameter of glass fiber of Working Example 1 as  $1.5 \mu\text{m}$

[0061]

(Working Example 14 )

battery, which designates average fiber diameter of glass fiber of Working Example 1 as  $2.0 \mu\text{m}$

[0062]

(Comparative Example 9 )

battery, which designates average fiber diameter of glass fiber of Working Example 1 as  $2.5 \mu\text{m}$

[0063]

(Comparative Example 10 )

battery, which designates average fiber diameter of glass fiber of Working Example 1 as  $3.0 \mu\text{m}$

[0064]

Result is shown in (Table 8 ).

[0065]

[Table 8]

試験電池：BR1225

(20℃ 30k $\Omega$ 放電 2.5V終止)

ガラス繊維平均繊維径 ( $\mu\text{m}$ )	封口時漏液数	放電時間
実施例10:0.3	0/100	506時間
実施例11:0.5	0/100	505時間
実施例12:1.0	0/100	505時間
実施例13:1.5	0/100	506時間
実施例14:2.0	2/100	503時間
比較例 9:2.5	22/100	485時間
比較例10:3.0	78/100	420時間

持続時間：n = 20平均値

【0066】

(表 8)より明らかなように、平均繊維径が  $2\mu\text{m}$  以上である場合に漏液量が顕著に多くなり、結果的に放電持続時間の減少が発生している。

好ましくは、平均繊維径が  $0.3\sim 1.5\mu\text{m}$  のとき、漏液量がもっとも少なく、放電持続時間も長い。

なお、平均繊維径が  $0.3\mu\text{m}$  以下の場合はその機械的強度が脆弱で、電池のセパレータとして加工しにくく、また加工できた場合でも均一な目付に加工しにくく、加工コストもあがる。

【0067】

また、ガラス繊維の目付重量、平均孔径について鋭意検討を行った。

この種の平均繊維径の範囲のものであれば、目付重量が  $5.0\sim 9.0\text{g/m}^2$ 、平均孔径が  $3.0\sim 7.5\mu\text{m}$  ののであれば十分使用可能である。

【0068】

目付重量が  $5.0\text{g/m}^2$  以下の場合、セパレータ材料としての機械的強度が小さすぎるため、加工時に破断、あるいは変形が生じ、電池構成時、内部短絡を生ずるためである。

【0066】

As been clear from (Table 8), when average fiber diameter is  $2\mu\text{m}$  or greater, leaked liquid quantity becomes remarkably many, decrease of discharge continuation period occurs in the resulting.

When preferably, average fiber diameter is  $0.3 - 1.5\mu\text{m}$ , leaked liquid quantity is smallest, also discharge continuation period is long.

Furthermore, when average fiber diameter is  $0.3\mu\text{m}$  or less, mechanical strength being fragility, it is difficult to process, as separator of battery even with when in addition it can process in uniform weight to process it is difficult, also fabrication cost rises.

【0067】

In addition, diligent investigation was done concerning apparent weight, average pore diameter of glass fiber.

If it is something of range of average fiber diameter of this kind, if apparent weight  $5.0 - 9.0\text{g/m}^2$ , average pore diameter is something of  $3.0 - 7.5\mu\text{m}$ , it is a fully usable.

【0068】

When apparent weight is  $5.0\text{g/m}^2$  or less, because mechanical strength as separator material is too small, when processing is in order breaking or becoming deformed occurs, at time of battery assembly, to cause internal short circuit.

目付重量が $9.0\text{ g/m}^2$ 以上の場合、電解液の保液量、ならびに吸水速度が小さくなり実用上問題がある。

【0069】

平均孔径が $3.0\text{ }\mu\text{m}$ 以下では起電反応に必要な電解液量を十分保持できない。

また、 $7.5\text{ }\mu\text{m}$ 以上では電解液の保持性は良好であるが起電反応時にセパレータの空孔内に電解液を取り込んでしまい、その結果、起電反応の関与する電解液量が減少し、結果として反応効率の減少をきたすためである。

【0070】

また、このような構成の電池における正極端子を兼ねる金属容器において、正極と電気的に接続され、かつ電解液と接する部分、つまり図1における電池ケース5の形成材料の選択が電池の信頼性の確保に対して問題となる。

(表9)に電池ケース材料としてニッケル8重量%、クロム18重量%含んだ、いわゆるオーステナイト系ステンレス鋼と、ニッケルをほとんど含まない、いわゆるフェライト系ステンレス鋼においてクロムの含有量を10~20重量%と変化させた材料と、そのうちモリブデンの含有量を1.0~3.0重量%と変化させた材料を使用した場合の非水電解液電池の85 deg C 保存試験の結果を示す。

【0071】

(比較例11)

実施例1の正極ケース材料としてクロム18重量%、ニッケル8重量%含んだステンレス鋼を用いた電池。

【0072】

(比較例12)

実施例1の正極ケース材料としてクロム10重量%含んだステンレス鋼を用いた電池。

【0073】

(実施例15)

実施例1の正極ケース材料としてクロム15重量%含んだステンレス鋼を用いた電池。

When apparent weight is  $9.0\text{ g/m}^2$  or more, amount of retained liquid, and water absorption rate of the electrolyte solution become small and in regard to utility is a problem.

[0069]

average pore diameter with  $3.0\text{ }\mu\text{m}$  or less fully cannot keep electrolyte solution amount which is necessary for electromotive reaction.

In addition, with  $7.5\text{ }\mu\text{m}$  or greater retention of electrolyte solution it is satisfactory, but in order electrolyte solution is taken in inside void of separator at time of electromotive reaction, is as a result, electrolyte solution amount where electromotive reaction participates decreases, to cause decrease of reaction efficiency as result.

[0070]

In addition, it is connected by positive electrode and electrical in metal container which combines positive electrode terminal in battery of this kind of constitution, selection of molding material of battery case 5 in portion, clogging Figure 1 which at same time touches with electrolyte solution it becomes problem vis-a-vis guaranty of reliability of battery.

nickel 8 weight%, chromium 18 weight% it included in (Table 9) as battery case material, so-called austenite stainless steel and nickel are not included for most part, content of chromium 10 - 20 weight% and material and content of molybdenum among those which change 1.0 - 3.0 weight% result of 85 deg C storage test of nonaqueous electrolyte battery when material which changes is used is shown in so-called ferrite stainless steel.

[0071]

(Comparative Example 11)

As positive electrode case material of Working Example 1 chromium 18 weight%, nickel 8 weight% battery, which uses stainless steel which is included

[0072]

(Comparative Example 12)

As positive electrode case material of Working Example 1 chromium 10 weight% battery, which uses stainless steel which is included

[0073]

(Working Example 15)

As positive electrode case material of Working Example 1 chromium 15 weight% battery, which uses stainless steel which is included

【0074】

(実施例 16)

実施例 1 の正極ケース材料としてクロム 16 重量%含んだステンレス鋼を用いた電池。

【0075】

(実施例 17)

実施例 1 の正極ケース材料としてクロム 18 重量%含んだステンレス鋼を用いた電池。

【0076】

(実施例 18)

実施例 1 の正極ケース材料としてクロム 20 重量%含んだステンレス鋼を用いた電池。

【0077】

(比較例 13)

実施例 1 の正極ケース材料としてクロム 18 重量%、モリブデン 1.0 重量%含んだステンレス鋼を用いた電池。

【0078】

(実施例 19)

実施例 1 の正極ケース材料としてクロム 18 重量%、モリブデン 1.5 重量%含んだステンレス鋼を用いた電池。

【0079】

(実施例 20)

実施例 1 の正極ケース材料としてクロム 18 重量%、モリブデン 2.0 重量%含んだステンレス鋼を用いた電池。

【0080】

(実施例 21)

実施例 1 の正極ケース材料としてクロム 18 重量%、モリブデン 2.5 重量%含んだステンレス鋼を用いた電池。

【0081】

(比較例 14)

実施例 1 の正極ケース材料としてクロム 18 重量%、モリブデン 3.0 重量%含んだステンレス鋼を用いた電池。

【0074】

(Working Example 16)

As positive electrode case material of Working Example 1 chromium 16 weight% battery. which uses stainless steel which is included

【0075】

(Working Example 17)

As positive electrode case material of Working Example 1 chromium 18 weight% battery. which uses stainless steel which is included

【0076】

(Working Example 18)

As positive electrode case material of Working Example 1 chromium 20 weight% battery. which uses stainless steel which is included

【0077】

(Comparative Example 13)

As positive electrode case material of Working Example 1 chromium 18 weight%, molybdenum 1.0 weight% battery. which uses stainless steel which is included

【0078】

(Working Example 19)

As positive electrode case material of Working Example 1 chromium 18 weight%, molybdenum 1.5 weight% battery. which uses stainless steel which is included

【0079】

(Working Example 20)

As positive electrode case material of Working Example 1 chromium 18 weight%, molybdenum 2.0 weight% battery. which uses stainless steel which is included

【0080】

(Working Example 21)

As positive electrode case material of Working Example 1 chromium 18 weight%, molybdenum 2.5 weight% battery. which uses stainless steel which is included

【0081】

(Comparative Example 14)

As positive electrode case material of Working Example 1 chromium 18 weight%, molybdenum 3.0 weight% battery. which uses stainless steel which is included

【0082】

[0082]

【表 9】

[Table 9]

試験電池: BR1225

(85℃保存)

電池 ケース	電池 電 圧 (V)		
	保 存 期 間		
	0日	100日	200日
比較例11: 鋼A1800%・モリブデン0%	3.40	3.15	2.90
比較例12: 鋼A1000%	3.40	3.25	2.90
実施例15: 鋼A1500%	3.40	3.36	2.90
実施例16: 鋼A1600%	3.40	3.37	3.15
実施例17: 鋼A1800%	3.40	3.37	3.32
実施例18: 鋼A2000%	3.40	3.37	3.34
比較例13: 鋼A1800%・モリブデン1.00%	3.40	3.37	3.34
実施例19: 鋼A1800%・モリブデン1.60%	3.40	3.40	3.40
実施例20: 鋼A1800%・モリブデン2.00%	3.40	3.40	3.40
実施例21: 鋼A1800%・モリブデン2.50%	3.40	3.40	3.40
比較例14: 鋼A1800%・モリブデン3.00%	3.40	3.38	3.35

【0083】

(表 9)より電池ケースとしてニッケルを含んだオーステナイト系ステンレス鋼を用いた場合、保存中に電圧の大きな低下が確認された。

電池分解を行ったところ電池ケース材料が一部溶解し、それが負極のリチウム表面に析出したため電池電圧が低下したものと判明した。

また、フェライト系ステンレス鋼を使用すると保存中の電池電圧の低下量は小さくなるが、特にクロム量が15重量%以上で電池電圧の低下が発生しないことがわかる。

また、フェライト系ステンレス鋼においてクロム量15重量%以上の領域においてモリブデンを0.5重量%以上添加することにより、保存後の電

[0083]

When austenite stainless steel which includes nickel (Table 9) from as battery case is used, while retaining decrease where voltage is large was verified.

When it disassembled battery battery case material did, was ascertained partial dissolution because that precipitated to lithium surface of negative electrode, those where the battery voltage decreases.

In addition, when ferrite stainless steel is used, amount of reduction of battery voltage which is in midst of retaining becomes small, but especially amount of chromium being 15 weight % or more, decrease of battery voltage it does not occur you understand.

In addition, in ferrite stainless steel battery voltage after retaining further it is stabilized you understand by 0.5 weight % or more adding molybdenum in the domain of

池電圧がより一層安定化することがわかる。

このことより、本発明の構成による電池において正極合剤と電気的に接続され、かつ電解液と接する部分、つまり電池ケースに使用するステンレス鋼は、ニッケルをほとんど含まず、クロムを 15 重量%以上、モリブデンを 0.5 重量%以上含む鋼を用いることにより、高温保存特性を向上させることができる。

【0084】

ここで、今までの検討内容を整理し以下に示す。

(実施例 22)

図 1 において、封口板 1 はステンレス鋼よりなり、負極 2 はリチウム金属からなり、正極合剤 3 はフッ化黒鉛を主成分とし、セパレータ 4 は平均繊維径 0.5  $\mu\text{m}$  のガラス繊維不織布からなり、電池ケース 5 はニッケルをほとんど含まず、クロムを 15 重量%以上、モリブデンを 0.5 重量%以上含むステンレス鋼よりなり、ガスケット 6 は PFA 樹脂 100%成分であり、電解液は高沸点溶媒 GBL 中に、溶質  $\text{LiBF}_4$  を溶質濃度 1.00mol/l となるように溶解させた電解液を用いる構成により電池を構成する。

【0085】

図 3 は従来例と実施例 22 との 150 deg C 保存後の電池特性比較である。

実施例 22 は従来例に比べ開路電圧の低下もなく、従来品に比べ優れていることがわかる。

【0086】

図 4 は従来例と実施例 22 との 150 deg C 保存後の電解液残存率比較である。

従来例は低沸点溶媒 DME の蒸発のため電解液残存率の減少も著しい、一方、実施例 22 は電解液残存率の減少も極端に少なく、従来例と比較し高温保存時の密閉状態が向上したことがわかる。

【0087】

(表 10)は実施例 22 と従来例との 150 deg C 保存後の放電容量と容量残存率を示す。

amount of chromium 15 weight % or more.

From this, it is connected by positive electrode compound and electrical with constitution of this invention in battery, stainless steel which is used for portion, clogging battery case which at same time touches with electrolyte solution does not include nickel for most part, high temperature storage quality can improve chromium by using steel which 0.5 weight % or more includes 15 weight % or more, molybdenum.

【0084】

Here, to now it rearranges examination content and shows below.

(Working Example 22)

In Figure 1, sealing plate 1 to consist of stainless steel, negative electrode 2 to consist of lithium metal, positive electrode compound 3 to designate fluorinated graphite as main component, separator 4 to consist of glass fiber non-woven fabrics of average fiber diameter 0.5  $\mu\text{m}$ , battery case 5 not to include nickel for most part, chromium to consist of stainless steel which 0.5 weight % or more includes 15 weight % or more, molybdenum, as for gasket 6 with PFA resin 100% component, as for electrolyte solution in high boiling solvent GBL, battery is formed due to constitution which uses electrolyte solution which in order to become solute concentration 1.00 mol/l, melts solute  $\text{LiBF}_4$ .

【0085】

Figure 3 is battery property comparison of 150 deg C retention later of the Prior Art Example and Working Example 22.

Is superior without also decrease of open circuit voltage, in comparison with the conventional goods Working Example 22 in comparison with Prior Art Example, understands.

【0086】

Figure 4 is electrolyte solution residue ratio comparison of 150 deg C retention later of the Prior Art Example and Working Example 22.

Prior Art Example for evaporating low boiling solvent DME decrease of electrolyte solution residue ratio is considerable, on one hand, Working Example 22 decrease of electrolyte solution residue ratio is little extremely, sealed state at time of high temperature storage improved understands by comparison with Prior Art Example.

【0087】

(Table 10) shows discharge capacity and capacity residue ratio of 150 deg C retention later of Working Example 22 and Prior Art Example.



[0088]

[0088]

【表 10】

[Table 10]

試験電池：BR1225

(20℃ 30kΩ放電 2.5V終止)

材 料	実施例 22 : 改良品		従来例 : 従来品	
	放電容量 (mAh)	容量残存率 (%)	放電容量 (mAh)	容量残存率 (%)
保存前	48	100	48	100
10日	45	93	5	11
20日	40	83	0	0
30日	37	77	0	0
40日	31	64	0	0

n = 20 の平均値

[0089]

放電容量の確認は 150 deg C 保存後、20 deg C 30kΩ放電、2.5V 終止により行った。

(表 10)より、従来例は 150 deg C 20 日で容量残存率が 0%となるが、実施例 22 は 40 日保存後も 64%の容量残存率を示すことがわかる。

[0089]

Verification of discharge capacity did 150 deg C retention later, with 20 deg C 30 kΩa discharge and 2.5 V terminations.

(Table 10) Compared to, as for Prior Art Example capacity residue ratio becomes 0% in 150 deg C 20 days, but Working Example 22 after 40 days retaining shows 64% capacity residue ratio, understands.

[0090]

なお、正極活物質、負極活物質の種類が異なる他の電池系、例えばリチウム、ナトリウム、マグネシウム等の軽金属、あるいはこれらの合金からなる負極活物質とし、酸化銅、三酸化モリブデン、二酸化マンガン等の金属酸化物、フッ化黒鉛等のハロゲン化物等を正極活物質としても、本発明のガスケット材料、電解液、セパレータ材料を使用することにより同様の効果が得られることが実験より判明している。

[0090]

Similar effect is acquired has been ascertained from experiment by using gasket material, electrolyte solution, separator material of this invention furthermore, it makes negative electrode active material which consists of other battery system, for example lithium, sodium, magnesium or other light metal, or these alloy where kind of the positive electrode active material, negative electrode active material differs, with copper oxide, molybdenum trioxide, manganese dioxide or other metal oxide, fluorinated graphite or other halide etc as positive electrode active material.

[0091]

【発明の効果】

以上の説明から明らかなように、本発明の非水電解液電池は高温環境下、熱衝撃に対して保存、使用が可能となる効果が得られる。

[0091]

[Effects of the Invention]

As been clear from explanation above, nonaqueous electrolyte battery of this invention retains under high temperature environment, vis-a-vis thermal shock, effect to which use becomes possible is acquired.

【0092】

本発明は、広範囲の温度、特に高温環境下で保存あるいは使用ができ、この種の非水電解液電池の使用用途をさらに拡大することができ、その工業価値は大きいものである。

【図面の簡単な説明】

【図1】

一般的なコイン形電池の構成断面図

【図2】

各溶媒配合における電池の30k $\Omega$ 放電、放電深度40%時点での各温度における作動電圧を示す図

【図3】

本実施例と従来例との150 deg C 保存後の電池特性を示す図

【図4】

本実施例と従来例との150 deg C 保存後の電解液残存率を示す図

【符号の説明】

1

封口板

2

リチウム

3

正極合剤

4

セパレータ

5

電池ケース

6

ガスケット

7

集電体

Drawings

【図1】

becomes possible is acquired.

【0092】

Retention or use can do this invention, under temperature, especially high temperature environment of broad range, application of nonaqueous electrolyte battery of this kind furthermore is expanded to be possible, industry value is large ones.

[Brief Explanation of the Drawing(s)]

[Figure 1]

configuration cross section of general coin shape battery

[Figure 2]

operating voltage in each temperature with 30 k $\Omega$  discharge and discharge depth 40% time point of battery in each solvent combining is shown figure

[Figure 3]

battery property of 150 deg C retention later of this working example and Prior Art Example is shown figure

[Figure 4]

electrolyte solution residue ratio of 150 deg C retention later of this working example and Prior Art Example is shown figure

[Explanation of Symbols in Drawings]

1

sealing plate

2

lithium

3

positive electrode compound

4

separator

5

battery case

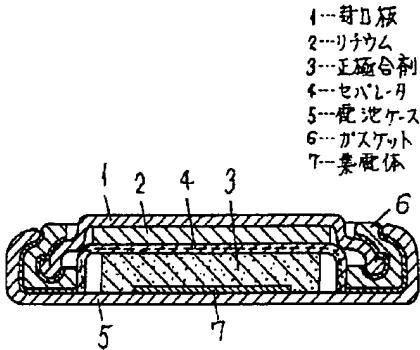
6

gasket

7

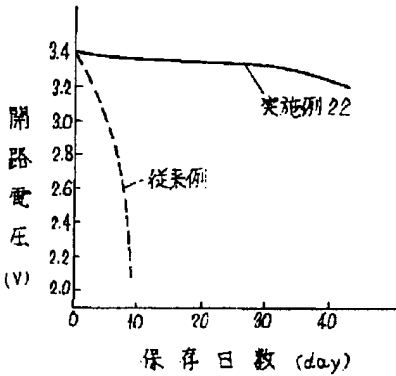
current collector

[Figure 1]



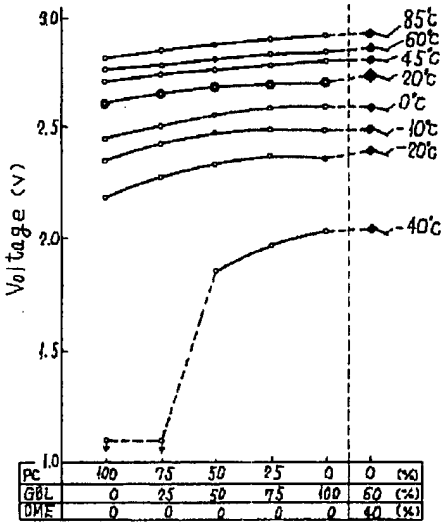
【図3】

[Figure 3]



【図2】

[Figure 2]



【図4】

[Figure 4]

PC	100	75	50	25	0	0	(%)
GEL	0	25	50	75	100	50	(%)
DME	0	0	0	0	0	40	(%)

